



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 02 DEC 2004

WIPO PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

IB/04/3968

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03027941.8

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Anmeldung Nr:
Application no.: 03027941.8
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 04.12.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

CLARIANT INTERNATIONAL LTD.
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Konzentrierte wässrige Farbstoffpräparate

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Konzentrierte wässrige Farbstoffpräparate

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung lagerstabiler, konzentrierter wässriger Farbstoffpräparate von anionischen Farbstoffen, die
5 Farbstoffpräparate als solche sowie deren Verwendung, insbesondere zum Bedrucken und Färben von Fasermaterialien.

Die Verwendung von wasserlöslichen Farbstoffen in der Form konzentrierter wässriger Lösungen, die in der Technik oft als "flüssige Farbstoffe" bezeichnet werden, hat in den
10 letzten Jahren für das Färben von Papier und Textilien technische Bedeutung erlangt.

Die Hauptvorteile solcher konzentrierter wässriger Farbstoffpräparate gegenüber pulvrigen Farbstoffen sind die Vermeidung des Staubes bei der Handhabung und die Leichtigkeit und Geschwindigkeit, mit der die "flüssigen Farbstoffe" abgemessen
15 werden können, insbesondere beim Ansetzen von Druckpasten sowie von Klotz- und Färbeflotten, ferner die Vermeidung von Benetzungsproblemen durch Klumpenbildung, und fleckige Färbungen durch ungelöste Farbstoffpartikel. Solche flüssige Formulierungen sollten hoch konzentriert (mindestens 5 Gew.-% und vorzugsweise 20 Gew.-% Farbstoffgehalt, bevorzugterweise 8 Gew.-% bis 15 Gew.-%) und mindestens
20 über mehrere Monate in einem breiten Temperaturbereich (-20°C bis +50°C) unverändert, d.h. ohne Veränderung der Gebrauchseigenschaften, haltbar sein.

Im Idealfall besteht ein konzentriertes wässriges Farbstoffpräparat aus einer wässrigen Lösung des Farbstoffs, wobei die Probleme der Beseitigung oder Rückgewinnung, die
25 bei Verwendung organischer Lösungsmittel anstelle von Wasser auftreten, vermieden werden. Oft aber reicht die Löslichkeit des Farbstoffes in Wasser nicht aus, um wässrige Lösungen in der für eine Verwendung als konzentrierte wässrige Farbstoffpräparate gewünschten Konzentration, d.h. wenigstens 5 Gew.-%, zu ergeben. Im Stand der Technik wurde zum Erreichen eines konzentrierten wässrigen Farbstoffpräparats
30 Lösungsvermittlern zugegeben, doch führt dies zu unerwünschten organischen Stoffen in den Färbereiabwässern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Herstellung konzentrierter, über mehrere Monate stabiler Flüssigpräparate anionischen Farbstoffen, die sich insbesondere für das Färben und Bedrucken von Papier sowie für die Herstellung von Klotzflotten, Färbebädern und Druckpasten zum Färben und Bedrucken von
5 Textilmaterialien eignen ohne zusätzliche Lösungsvermittler.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine wässrige Lösung bzw. Suspension, mindestens eines anionischen Rohfarbstoffes zur Abtrennung von Salzen und Synthesenebenprodukten einer Ultrafiltration
10 unterwirft.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine wässrige Lösung bzw. Suspension, mindestens eines anionischen Rohfarbstoffes zur Abtrennung von Salzen und Synthesenebenprodukten mit Molekulargewichten
15 unter 500 und teilweisen Abtrennung von Wasser durch eine halbdurchlässige Membran unter Anlegen eines hydrostatischen Drucks durch die Membran gepresst.

In einer bevorzugten Ausführung wird das Permeat kontinuierlich oder taktweise durch Wasser od. Pufferlösung ersetzt bzw. ergänzt, so dass sich das Volumen des Ansatzes
20 sich nicht oder nur wenig ändert. D.h. die Farbstoffkonzentration bleibt konstant oder annähernd konstant. In einer bevorzugten Ausführung ändert sich die Farbstoffkonzentration des Permeats um nicht mehr als 20%, in besonders bevorzugten Verfahren ändert sich die Konzentration um nicht mehr als 10% und in ganz besonders bevorzugten Verfahren ändert sich die Konzentration um nicht mehr als 5%.

25 Nach dieser Diafiltration wird die Farbstofflösung durch Aufkonzentrieren auf die gewünschte Konzentration gebracht.

Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Membrane sind TFMTM -
30 Membrane z.B. die Membrane G10, G20, G50 oder DL5 von GE Osmonics Desal (GE Osmonics Inc., 5951 Clearwater Drive, Minnetonka, Minnesota 55343, United States), wobei die Membran DL5 besonders bevorzugt ist.

2003CH006

3

In einer weiteren, bevorzugten Variante werden vor dem Diafiltrieren die Gegenionen des anionischen Farbstoffs ausgetauscht bzw weitere Kationen zugegeben. Durch die neu zugegebenen Kationen können die ursprünglichen Kationen leicht durch die Ultrafiltration oder Diafiltration entfernt werden. Die Gegenionen der anionischen Funktionen werden in einer besonders bevorzugten Ausführungsform durch Alkanolamin bzw. Alkanolamonium, bzw. ganz besonders bevorzugt durch Triethanolamin bzw. Triethanolammonium ausgetauscht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von stabilen Flüssigformulierungen von anionischen Farbstoffen mittels Ultrafiltration der wässrigen Lösung bzw. Suspension des Rohfarbstoffs.

Bevorzugte anionische Farbstoffe sind Trisazofarbstoffe, besonders bevorzugt ist C.I. Direkt Blau 71.

Die erfindungsgemässen Lösungen können mit weiteren anionischen Farbstoffen nuanciert oder gemischt werden. Bevorzugt werden Direktfarbstoffe verwendet und besonders bevorzugt wird mit C.I. Direkt Blau und mit C.I. Direkt Violett nuanciert bzw. gemischt. besonders bevorzugte C.I. Direkt Blau und C.I. Direkt Violett sind C.I. Direkt Blau 218 und C.I. Direkt Violett 35.

Man erhält so lagerstabile, konzentrierte Farbstofflösungen auf rein wässriger Basis, die einen Gehalt an inerten Salzen und Elektrolyten, die von der Neutralisation und/oder dem Aussalzen des Farbstoffes aus der Synthese herrühren und in der Syntheselösung bzw. -suspension mitgeführt werden, wie Alkali- oder Erdalkali-Salze, beispielsweise Ammonium, Magnesium-, Natrium- bzw. Kaliumchlorid, -sulfat oder -hydrogensulfat, vor allem Natriumchlorid, von unter 1 Gew.-% bevorzugt von unter 0.5 Gew.-% aufweisen.

Es werden keine weitere Zusatzmittel, wie oberflächenaktiven Substanzen (Tenside), vor und/oder nach dem Durchgang durch die halbdurchlässige Membran zugesetzt, ausser, je nach Bedarf, ein Biocid. Alle Biozide sind geeignet. Vorzugsweise werden aber Biozide mit FDA und/oder BGVV Zulassung verwendet. Jedes Biozid, das das

2003CH006

4

Wachstum von Gram positiven oder Gram negativen Bakterien, Hefen oder Pilzen verhindert oder verlangsamen kann, kann in den erfindungsgemässen Lösungen verwendet werden. Geeignete Biozide sind z.B. Thiazol-3-on-Derivate, zum Beispiel Alkyl und/oder chlorierte Thiazol-3-on-Derivate oder Mischungen davon.

- 5 Typischerweise werden die Biozide in einer Menge von 15 Gewichtsteilen pro Million Teile der Zusammensetzung (ppm) bis 1000 ppm; besonders bevorzugt sind 50 ppm bis 500 ppm (Gewichtsteile pro fertige Zusammensetzung) zugegeben. Ein mögliches bzw. bevorzugtes Biozid ist Proxel GXLTM (ProxelTM ist eine Handelsmarke von Zeneca AG Products, Inc. und beinhaltet 1,2-Benzisothiazolin-3-one (CAS-Nr.: 2634-33-5)).

10

Die erfindungsgemässen flüssigen Farbstoffpräparate enthalten insbesondere 10 bis 60 Gewichtsprozent mindestens eines anionischen Farbstoffes, 90 bis 40 Gewichtsprozent Wasser, höchstens 1 Gewichtsprozent anorganisches Inertsalz und 0.05 bis 0.3 Gew.-% Biozid bzw. vorzugsweise 0.1 bis 0.2 Gew.-% Biozid bezogen auf das gesamte Präparat.

15

Die Präparate sind gekennzeichnet durch einen Gehalt an anorganischem Inertsalz von höchstens 1 Gew.-%, insbesondere von höchstens 0,5 Gew.-% und vorzugsweise von höchstens 0,1 Gew.-%, bezogen auf das flüssige Präparat.

- 20 Die genaue Zusammensetzung der Farbstoffpräparate richtet sich nach dem verwendeten anionischen Farbstofftyp.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen lagerstabilen, konzentrierten wässrigen Farbstoffpräparate sowie ihre

- 25 Verwendung zum Färben und Bedrucken von Papier und zur Herstellung von Klotzflotten, Färberbädern und Druckpasten, die zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, vor allem solchen aus Cellulose, synthetischem Polyamid und Wolle verwendet werden.

- 30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffpräparate von anionischen Farbstoffen zum Bedrucken und Färben von Fasermaterialien, insbesondere für das Färben und Bedrucken von

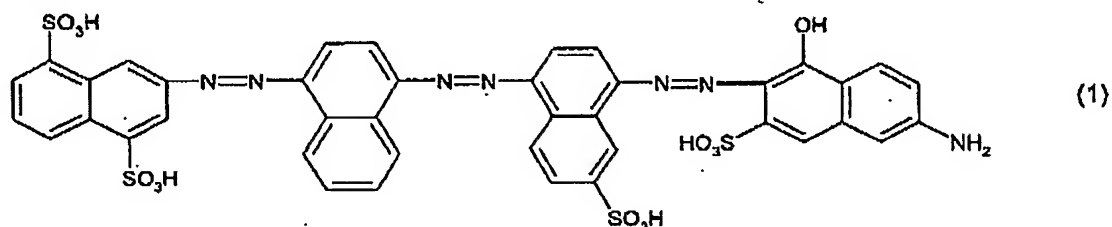
Papier sowie für die Herstellung von Klotzflotten, Färbädern und Druckpasten zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der
5 erfindungsgemässen Farbstoffpräparate von anionischen Farbstoffen zur Herstellung von Ink Jet Tinten und die daraus hergestellten Ink Jet Tinten.

Beispiele

Beispiel 1a:

- 10 670 g Farbstoff der Formel (1)



- in Form eines feuchten Presskuchens mit einem Titan-Titer von 43,85 % werden in einem 10 L Becherglas in 8000 ml entsalztem Wasser angerührt. Es wird auf 60°C erwärmt, wobei der Farbstoff in Lösung geht. Es werden 25 g Hyflo-Supercel Filtererde
15 zugegeben, es wird ca. 15 min gerührt und anschliessend durch eine Porzellannutsche mit Weichfilter klärfiltriert. Die erhaltene Farbstofflösung (8583 g, ca 8300 ml) wird in einer Laborultrafiltrationsanlage mit einer Membran DL5 bei 48-50°C und einem Druck von 12 bar diafiltriert (das Volumen des Permeats wird annähernd konstant gehalten), bis die Leitfähigkeit im Permetat 0,1 mS/cm beträgt und im Permeat mit
20 Silbernitratlösung keine Chlorid Ionen mehr nachzuweisen sind. Hierzu sind ca. 32'000 ml entsalztes Wasser nötig. Das Retentat wird nun bei ca. 50°C und einem Druck von 12-15 bar auf 2560 g aufkonzentriert (Titan-Titer = 11.12 %).

Beispiel 1b:

340 g Farbstofflösung aus Beispiel 1a werden 38.1 g entsalztem Wasser auf 378.1 g (Titan-Titer = 10.0 %) eingestellt. Die erhaltene Farbstofflösung lieferte einwandfreie visuelle Stabilitätsbewertung nach jeweils:

- 5 - Lagerung bei Raumtemperatur über mehrere Monate (Bewertung nach 1, 2, 3 und 5 Monaten)
- Wärmetest, 2 Wochen, + 50°C
- Kühlschranktest, 2 Wochen, +3°C
- Kältetest, 2 Tage, -20°C

10.

Vergleichsbeispiele a) bis h):

Jeweils 340 g Farbstofflösung aus Beispiel 1a werden mit 28.4 g (7,5%) der folgenden organischen Additive (typische Stellmittel) sowie mit 9.7 g entsalztem Wasser ebenfalls auf 378.1 g (Titan-Titer = 10.0 %) eingestellt:

- 15 Vergleichsbeispiel a) Benzylalkohl
- Vergleichsbeispiel b) Aethylenglykol-monobuthylether
- Vergleichsbeispiel c) 1,2-Propylenglycol
- Vergleichsbeispiel d) Aethylenglycol
- Vergleichsbeispiel e) Diaethylenglycolamin
- 20 Vergleichsbeispiel f) Triäthanolamin
- Vergleichsbeispiel g) Sulfolan
- Vergleichsbeispiel h) POE-(9)-TEA (Polyglykolamin aus 1 eq. Triethanolamin u. 3 eq. Propylenoxid)
- Vergleichsbeispiel i) Caprolactam

25

Die Flüssigformulierungen a), b), c), e), f) und g) waren nach 24 Sd. bei RT ausgefallen, die Formulierung d) nach 48 Std. sowie i) und j) nach ca. einem Monat.

Beispiel 2:

680 g Farbstofflösung aus Beispiel 1a werden mit 1.4g Biozid (ProxelTM GXL) und mit 224.2 g entsalztem Wasser auf 905.6 g (Titan-Titer = 8.35 %) eingestellt. Die erhaltene Farbstofflösung lieferte einwandfreie visuelle und mikroskopische Stabilitätsbewertung nach jeweils:

- Lagerung bei Raumtemperatur über mehrere Monate (Bewertung nach 1, 2, 3 und 5 Monaten)
- Wärmetest, 2 Wochen, + 50°C
- Kühlschranktest, 2 Wochen, +3°C
- Kältetest, 2 Tage, -20°C

Beispiel 3a:

387.1 g Farbstoff der Formel 1 in Form eines feuchten Presskuchens mit einem Titan-Titer von 43,85 % werden in einem 10 L Becherglas mit 3400 ml entsalztem Wasser sowie 53.6 g Triethanolamin angerührt und mit ca. 2.5 ml einer 30%-igen Natronlauge auf pH= 10.5 eingestellt. Es wird auf 50°C erwärmt, wobei der Farbstoff in Lösung geht. Es werden 25 g Hyflo-Supercel Filtererde zugegeben, es wird ca. 15 min gerührt und anschliessend durch eine Porzellannutsche mit Weichfilter klärfiltriert, wobei mit ca. 80 ml entsalztem Wasser nachgewaschen wird. Die erhaltene Farbstofflösung (5345 g, ca 5200 ml) wird in einer Laborultrafiltrationsanlage mit einer Membran G 50 bei 48-50°C und einem Druck von 12 bar zunächst auf ca. 2700 ml aufkonzentriert. Es werden 1600 ml einer Triäthanolammonium Hydrochlorid Lösung (pH = 7.0) zugefügt, die aus 367 g Triäthanolamin, 700g entsalztem Wasser, 300 g Eis sowie ca. 290 ml einer 30%-igen Salzaäurelösung bei RT hergestellt wurde. Nun wird diafiltriert (das Volumen des Permeats wird annähernd konstant gehalten), bis die Leitfähigkeit im Permetat 0,1 mS/cm beträgt und im Permeat mit Silbernitratlösung keine Chlorid Ionen mehr nachzuweisen sind. Hierzu sind ca. 36'000 ml entsalztes Wasser nötig. Das Retentat wird nun bei ca. 50°C und einem Druck von 12-15 bar auf 1606 g aufkonzentriert (Titan-Titer = 10.25 %).

2003CH006

8

Beispiel 3b:

651 g Farbstofflösung aus Beispiel 3a werden mit 16.3 g entsalztem Wasser auf 667.3 g (Titan-Titer = 10.0 %) eingestellt. Die erhaltene Farbstofflösung lieferte einwandfreie visuelle und mikroskopische Stabilitätsbewertung nach jeweils:

- 5 - Lagerung bei Raumtemperatur über mehrere Monate (Bewertung nach 1, 2, 3 und 5 Monaten)
- Wärmetest, 2 Wochen, + 50°C
- Kühltanktest, 2 Wochen, +3°C
- Kältetest, 2 Tage, -20°C

10

Beispiel 4

66 Teile der Farbstofflösung aus aus 2 werden mit 34 Teilen einer ca. 10 %-igen Lösung von Direkt Violett 35 gemischt. Die erhaltene Lösung ist langzeitstabil und färbt Papier in rotstichig blauer Nuance.

15

Beispiel 5

29 Teile der Farbstofflösung aus aus 2 werden mit 71 Teilen einer ca. 10-15 %-igen Lösung von Direkt Blau 218 gemischt. Die erhaltene Lösung ist langzeitstabil und färbt Papier in grünstichig blauer Nuance.

20

Färbevorschriften**Färbevorschrift A**

- In einem Holländer werden 70 Teile chemisch gebleichte Sulfitcellulose aus Nadelholz und 30 Teile chemisch gebleichte Sulfitcellulose aus Birkenholz in 2000 Teilen Wasser
- 25 gemahlen. Zu dieser Masse dosiert man 1,5 Teile des flüssigen Farbstoffpräparates aus Beispiel 1b zu. Nach 20 Minuten Mischzeit wird daraus Papier hergestellt. Das auf diese Weise erhaltene saugfähige Papier ist bläulich violet gefärbt.

2003CH006

9

Färbevorschrift B

1,5 Teile des flüssigen Farbstoffpräparates aus Beispiel 1b gibt man zu 100 Teilen chemisch gebleichter Sulfitecellulose, die mit 2000 Teilen Wasser in einem Holländer gemahlen wurde. Nach 15 Minuten Durchmischung wird auf übliche Art mit Harzleim und Aluminiumsulfat geleimt. Papier, das aus diesem Material hergestellt wird, zeigt eine jeweils bläulich violet Nuance.

Färbevorschrift C

10 Eine saugfähige Papierbahn aus ungeleimtem Papier wird bei 40-50°C durch eine wässrigen Farbstofflösung bestehend aus 95 Teilen Wasser und 5 Teilen der erfindungsgemässen Farbstofflösung gemäss Beispiel 1b gezogen.

Die überschüssige Farbstofflösung wird durch zwei Walzen abgepresst. Die getrocknete
15 Papierbahn ist jeweils bläulich violett gefärbt.

Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A bis C angeführt kann auch mit den Farbstoffenpräparationen der Beispiele 2 bis 5 gefärbt werden.

20

Färbevorschrift D

5 Teile des Farbstoffpräparates aus Beispiel 1b werden in 4000 Teilen enthärtetem Wasser bei Raumtemperatur eindosiert. Man bringt 100 Teile vorgenetztes Baumwollgewebe in das Bad ein und erhitzt in 30 Minuten auf Siedetemperatur. Das Bad wird während einer Stunde bei Siedetemperatur gehalten, wobei von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser ersetzt wird. Hierauf wird die Färbung aus der Flotte herausgenommen, mit Wasser gespült und getrocknet. Man erhält eine bläulich violett Färbung.

30 Analog können die Farbstoffpräparate der Beispiele 2-5 zum Färben von Baumwolle eingesetzt werden.

Färbevorschrift E

100 Teile frisch gegerbtes und neutralisiertes Chromnarbenleder werden in einer Flotte aus 250 Teilen Wasser von 55°C und 0,5 Teilen des nach Beispiel 1b hergestellten Farbstoffpräparats während 30 Minuten im Fass gewalkt und im gleichen Bad mit 2 Teilen eines anionischen Fettlickers auf sulfonierter Tranbasis während weiterer 30
5 Minuten behandelt. Die Leder werden in der üblichen Art getrocknet und zugerichtet. Man erhält egal gefärbtes Leder in scharlachroter Nuance.

Weitere niederaffine, vegetabil nachgegerbte Leder können ebenfalls nach bekannten Methoden gefärbt werden.

10

Auf analoge Weise kann mit den Farbstoffen der Beispiele 2-5 gefärbt werden.

2003CH006

11

Ansprüche

1. Herstellungsverfahren von lagerstabilen, konzentrierter wässriger Farbstoffpräparate von anionischen Farbstoffen dadurch gekennzeichnet, dass
5 eine wässrige Lösung oder Suspension, mindestens eines anionischen Rohfarbstoffes zur Abtrennung von Salzen und Synthesenebenprodukten einer Ultrafiltration unterworfen wird.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Permeat
10 kontinuierlich oder taktweise durch Wasser od. Pufferlösung ersetzt bzw ergänzt wird, so dass sich das Volumen des Ansatzes sich um nicht mehr als 20% ändert.
3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass vor der
15 Ultrafiltration die Farbstofflösung mit weiteren Kationen versetzt werden.
4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den vor der Ultrafiltration zugegebenen Kationen um Alkanolamine oder Alkanolammoium handelt.
- 20 5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den vor der Ultrafiltration zugegebenen Kationen um Triethanolammoium handelt.
6. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der anionisch Farbstoff ein Trisazofarbstoff ist.
- 25 7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der anionisch Farbstoff C.I. Direkt Blau 71 ist.
8. Lagerstabile, konzentrierte wässrige Farbstoffpräparate von anionischen
30 Farbstoffen herstellbar durch ein Verfahren gemäss Anspruch 1.

2003CH006

12

9. Verwendung von lagerstabilen, konzentrierter wässriger Farbstoffpräparate von anionischen Farbstoffen hergestellt durch ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zum Färben und oder Bedrucken von Fasermaterialien insbesondere von cellulosischen Textilien und Papier..

5

10. Verwendung von lagerstabilen, konzentrierter wässriger Farbstoffpräparate von anionischen Farbstoffen hergestellt durch ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zum Herstellen von Ink-Jet Tinten.

10

Zusammenfassung

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung lagerstabiler, konzentrierter wässriger Farbstoffpräparate von anionischen Farbstoffen durch
- 5 Ultrafiltration und die Anwendung dieser Farbstoffpräparate zum Färben von Fasermaterialien.

PCT/IB2004/003968

